

DOCKET NO.: 213647US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: TRESCH Rainer et al.
SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION
FILED: HEREWITH
INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP00/01636
INTERNATIONAL FILING DATE: February 28, 2000
FOR: AZOXY DYES AND COPPER COMPLEXES THEREOF

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY

Germany

APPLICATION NO

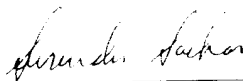
199 11 267.3

DAY/MONTH/YEAR

13 March 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP00/01636. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

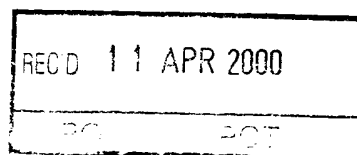
(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)



BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Bescheinigung**

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Azoxyfarbstoffe und deren Cu-Komplexe"

am 13. März 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol C 09 B 45/28 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 7. Dezember 1999
Deutsches Patent- und Markenamt

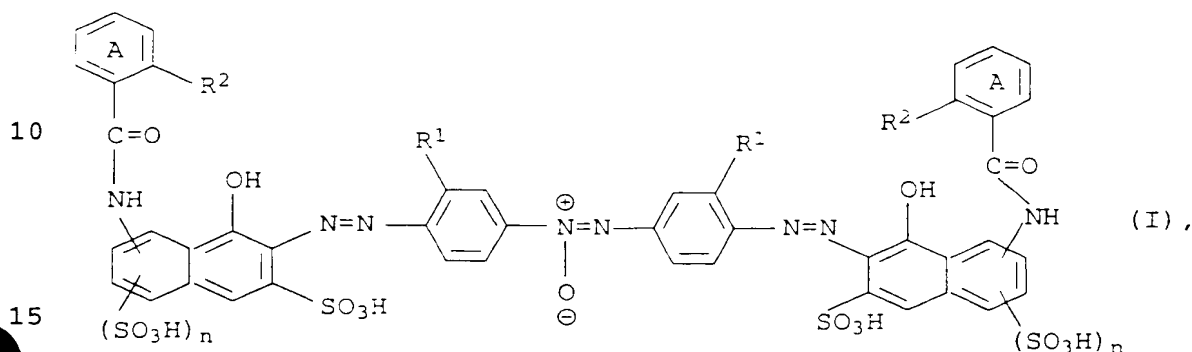
Der Präsident

Im Auftrag

zeichnen: 199 11 267.3

Patentansprüche

1. Azoxyfarbstoffe der allgemeinen Formel I in Form der freien Säure



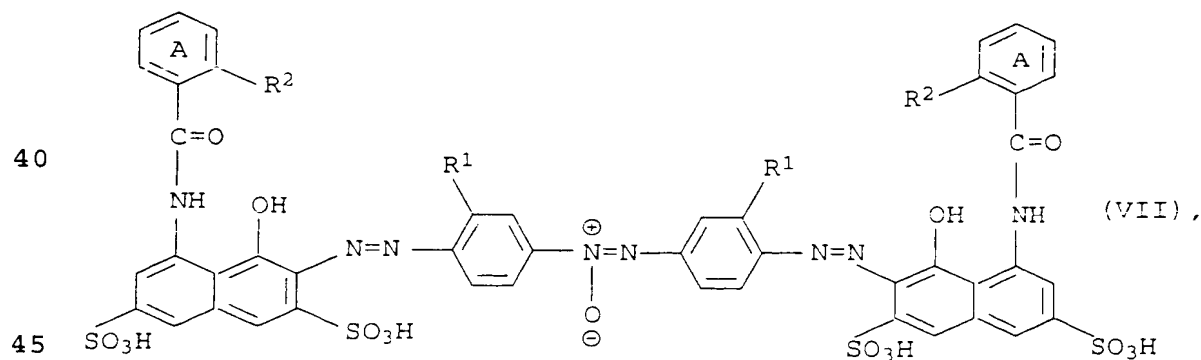
in der

20 n 0 oder 1

R¹ Methoxy, Hydroxyl und Carboxyl

25 R² Carboxyl, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Allylamino, Benzyl-
amino und Methoxycarbonylmethylamino bedeuten und die
Phenylringe A außerdem mit C₁-C₃-Alkyl, Phenyl, das mit
Methyl oder Halogen substituiert sein kann, Hydroxyl,
Amino, Nitro, Halogen, Carboxyl, N-Benzylcarbamoyl,
30 unsubstituiertes oder mit Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy,
Acetoxy substituiertes Phenylcarbamoyl und Naphthylcarba-
moyl substituiert sein können oder benzanelliert sein
können.

- 35 2. Azoxyfarbstoffe nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel VII in Form der freien Säure



3

10. Natürliche oder synthetische Substrate, die mit einem oder mehreren Azoxyfarbstoffen und/oder deren Cu-Komplexe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 gefärbt oder bedruckt wurden.

5

10

15

20

25

30

35

40

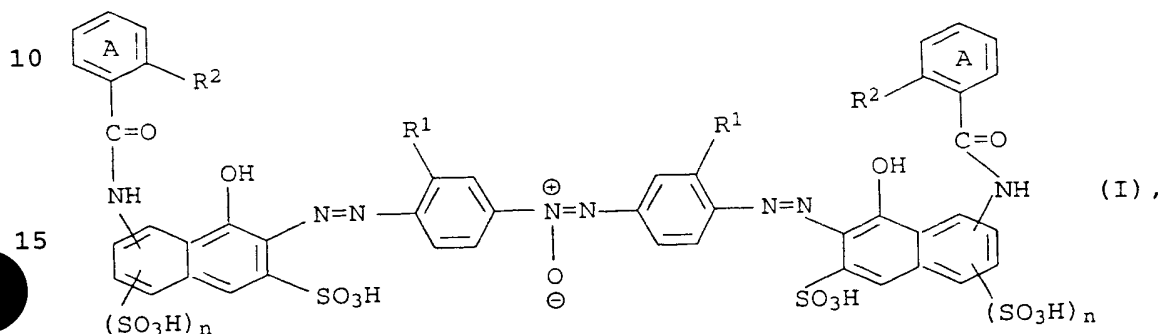
45

Azoxyfarbstoffe und deren Cu-Komplexe

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Azoxyfarbstoffe der allgemeinen Formel I in Form der freien Säure



20

in der

n 0 oder 1

R¹ Methoxy, Hydroxyl und Carboxyl

25

R² Carboxyl, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Allylamino, Benzylamino und Methoxycarbonylmethylamino bedeuten und die Phenylringe A außerdem mit C₁-C₈-Alkyl, Phenyl, das mit Methyl oder Halogen substituiert sein kann, Hydroxyl, Amino, Nitro, Halogen, Carboxyl, N-Benzylcarbamoyl, unsubstituiertes oder mit Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, Acetoxy substituiertes Phenylcarbamoyl und Naphthylcarbamoyl substituiert sein können oder benzanelliert sein können,

35

ihre Cu-Komplexe, ein Verfahren zur Herstellung der Cu-Komplexfarbstoffe, Färbemittel enthaltend diese Azoxyfarbstoffe und/oder ihre Cu-Komplexe sowie ihre Verwendung zum Färben und Bedrucken von natürlichen oder synthetischen Substraten.

40

Die CH-A-193 343, CH-A-196 252, CH-A-196 259, CH-A-196 260, CH-A-196 264, DE-A-26 51 369, EP-A-648 814 und die EP-A-43 792 beschreiben Azoxyfarbstoffe mit verschiedenen Hydroxyaminonaphthalinsulfonsäuren sowie ihre Kupferkomplexe.

45

Die DE-A-28 44 597 lehrt ein Verfahren zur Herstellung von kupferhaltigen Azoxyfarbstoffen deren Kupplungskomponente eine 4-Hydroxy-6-sulfophenylaminonaphthalin-2-sulfonsäure ist.

- 5 Die Farbstoffe des Standes der Technik sind trüb und ergeben vielfach ungleiche Färbungen.

Daher war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung Farbstoffe zur Verfügung zu stellen, die die obengenannten Nachteile nicht auf-
10 weisen und gute anwendungstechnische Eigenschaften haben.

Demgemäß wurden die eingangs näher bezeichneten Farbstoffe sowie ihre Kupferkomplexe gefunden.

- 15 Alle in der obengenannten Formel auftretenden Alkylreste können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

Wenn die Phenylringe A außerdem substituiert sind, so können sie jeweils 1, 2, 3 oder 4 bevorzugt 1 oder 2 Substituenten tragen,
20 die unterschiedlich sein können.

Reste Halogen sind Fluor, Chlor, Brom und Iod.

- Reste R² sind z.B. Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino, Butylamino, Isobutylamino, sec.-Butylamino und tert.-Butylamino.
25

Als Substituenten für die Phenylringe A seien z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl,
30 Heptyl, Octyl, 2-, 3- oder 4-Bromphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Nitrophenylcarbamoyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenylcarbamoyl, 2-Methoxy-4-nitro- und 2-Methoxy-5-nitrophenylcarbamoyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenylcarbamoyl und 2-, 3- oder 4-Acetoxyphenylcarbamoyl genannt.

35

In der Beschreibung und in den Ansprüchen sind die Farbstoffe der Formeln I, VI und VII in Form der freien Säuren dargestellt, vorzugsweise liegen sie jedoch als Salze, insbesondere Alkalisalze, vor bzw. werden sie als Salze bei der Herstellung abgeschieden.

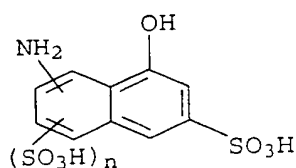
- 40 Die formelmässige Darstellung als freie Säure ist deshalb, wie in der Farbstoffliteratur üblich, als mit der Darstellung als Salz gleichbedeutend anzusehen.

Hierbei geeignete Kationen leiten sich von Metall- oder Ammonium-
45 ionen ab. Metallionen sind insbesondere die Lithium-, Natrium- oder Kaliumionen. Unter Ammoniumionen im erfindungsgemäßen Sinne sind unsubstituierte oder substituierte Ammoniumkationen zu ver-

3

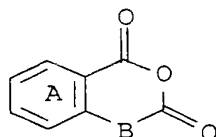
stehen. Substituierte Ammoniumkationen sind z.B. Monoalkyl-, Dialkyl-, Trialkyl-, Tetraalkyl- oder Benzyltrialkylammoniumkationen beispielsweise Diethanolammonium oder solche Kationen, die sich von stickstoffhaltigen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten Heterocyclen ableiten, wie Pyrrolidinium-, Piperidinium-, Morpholinium-, Piperazinium- oder N-Alkylpiperaziniumkationen oder deren N-monoalkyl- oder N,N-dialkylsubstituierte Produkte. Unter Alkyl ist dabei im allgemeinen geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl zu verstehen, das durch 1 oder 2 Hydroxygruppen substituiert und/oder durch 1 bis 4 Sauerstoffatomen in Etherfunktion unterbrochen sein kann.

Zur Herstellung der Farbstoffe kann man eine Aminohydroxynaphthalsulfonsäure der Formel II



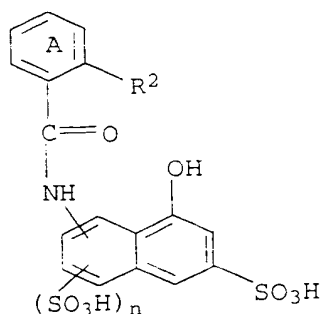
(II),

in der n 0 oder 1 bedeutet, durch Umsetzen mit einem Anhydrid der Formel III



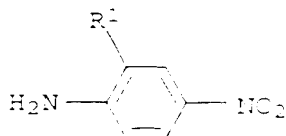
(III),

in der B für eine einfache Bindung oder Imino, C₁-C₄-Alkylimino, oder Phenylimino steht und A die obengenannte Bedeutung hat, im schwach alkalischen Medium zu einer Kupplungskomponente der Formel IV



(IV)

umsetzen. Auf diese Kupplungskomponente kann man Nitroaniline der Formel V



(V),

5

in der R^1 die obengenannte Bedeutung hat, als Diazokomponente auf bekannte Weise kuppeln und anschließend zwei entstandene Nitromonoazofarbstoffe durch Reduktion über eine Azoxybrücke zu den erfindungsgemäßen Farbstoffen verknüpfen.

10

Als Reduktionsmittel werden vorzugsweise reduzierende Zucker, z.B. D-Glucose, in wässriger alkalischer Lösung verwendet. Die Lösung kann beispielsweise mittels eines Alkalimetallhydroxyds wie Natriumhydroxyd oder Lithiumhydroxyd alkalisch gemacht werden.

15

Solche Reduktionen sind allgemein bekannt und beispielsweise in der EP-A-43 792 beschrieben. Darüberhinaus ist auch eine Reduktion mit üblichen Reduktionsmitteln wie Aldehyde z.B. Formaldehyd oder Hydrazinhydrat möglich.

20 Geeignete Aminohydroxynaphthalinsulfonsäuren II sind beispielsweise 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure,

2-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure,

3-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure,

4-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure und besonders bevorzugt

25 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure.

Als Anhydride III seien beispielhaft

-Phthalsäureanhydride wie Phthalsäureanhydrid, 3-Methyl-,

30 4-Methyl-, 3,6-Dimethyl-, 4-tert.-Butyl-, 3,4,5,6-Tetramethyl-,

3-o-Tolyl-, 3,6-Diphenyl-, 3-Hydroxy-, 4-Carboxy-, 3-Amino-,

3-Nitro-, 4-Nitro-4-(2,4-dichlorphenyl)carbamoyl-,

4-(3,4-Dichlorphenyl)carbamoyl-, 4-(2-Methoxy-5-chlor-

phenyl)carbamoyl-, 4-(3-Nitrophenyl)carbamoyl-,

35 4-(2-Methoxy-4-nitrophenyl)carbamoyl-, 4-(2-Methoxy-5-nitro-

phenyl)carbamoyl-, 4-(4-Acetamidophenyl)carbamoyl-, 4-(2-Ethoxy-

phenyl)carbamoyl-, 4-Naphthylcarbamoyl-, 4-Benzylcarbamoyl-,

3-Fluor-, 4-Fluor-, 3,4,5,6-Tetrafluor-, 3,6-Difluor-,

3,4-Difluor-, 3-Chlor-, 4-Chlor-, 3,6-Dichlor-, 4,5-Dichlor-,

40 3,4,5,6-Tetrachlor-, 4-Brom-, 3,4,5,6-Tetrabrom-, 3,4,5,6-Tetra-

iod- und 3-(4-Brom)phenylphthalsäureanhydrid,

-Isatosäureanhydride wie Isatosäureanhydrid, 6-Methyl-,

6-Hydroxy-, 5-Hydroxy-, 4-Carboxy-, 4-Nitro-, 5-Nitro-, 5-Amino-,

45 6-Fluor-, 5-Chlor-, 6-Chlor-, 3,5-Dichlor-, 5-Brom-, N-Methyl-,

N-Ethyl-, N-Benzyl-, N-Allyl-, N-Methyl-5-nitro-, N-Methyl-5-

5

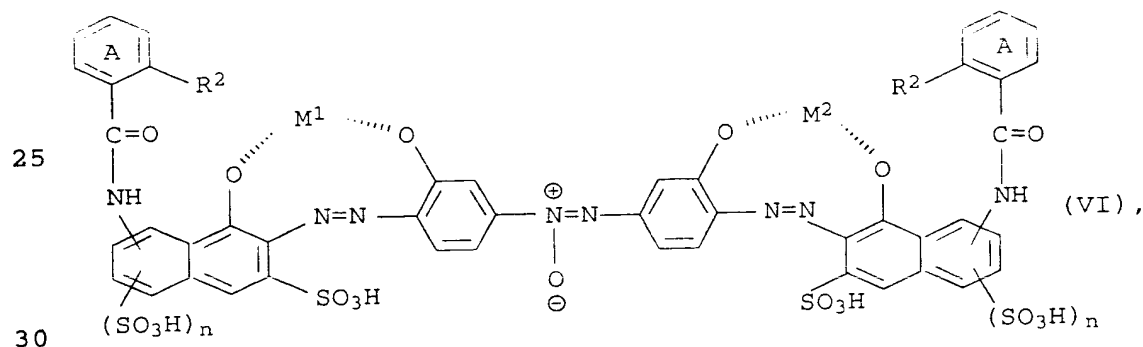
chlor-, N-Methyl-6-chlor- und N-Methoxycarbamoylmethylisato-
säureanhydrid sowie

-Naphthalin-1,2-dicarbonsäure- und Naphthalin-2,3-dicarbonsäure-
5 anhydrid genannt.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Cu-Komplexfarbstoffe
und ihre Mischungen, die erhältlich sind, indem man Farbstoffe I
mit mindestens 0,1 Moläquivalent eines kupferabgebenden Mittels
10 umgesetzt. Bevorzugt setzt man 0,1 - 2 Mol eines kupferabgebenden
Mittels pro Mol Farbstoff ein. Mengen oberhalb 2 Moläquivalent
sind möglich, haben jedoch keinen Einfluß auf das Produkt. Bei
nicht vollständiger Bildung der 2:1-Komplexe, also bei < 2 Mol-
äquivalenten der kupferabgebenden Mittel erhält man Mischungen
15 der unkomplexierten, 1-fach Cu-komplexierten und 2-fach Cu-kom-
plexierten Farbstoffe.

Die Cu-Komplexfarbstoffe gehorchen der allgemeinen Formel VI in
Form der freien Säure

20



in der mindestens einer der Reste M^1 und M^2 für Kupfer(II) und der
andere Rest gegebenenfalls für Wasserstoff und Methyl steht und
 n , R^2 und A die obengenannte Bedeutung haben. Wenn M^1 oder M^2 für
35 Wasserstoff und Methyl stehen, bildet der Methylrest die Methoxy-
gruppe des Phenylrings und der Wasserstoff die Hydroxylgruppe des
Naphthalingerüsts.

Cu-Komplexfarbstoffe die durch Umsetzung mit 0,5 - 1,7 Mol, ins-
40 besondere 0,5 - 1,5 Mol, kupferabgebenden Mittels pro Mol Farb-
stoff erhalten werden, werden bevorzugt.

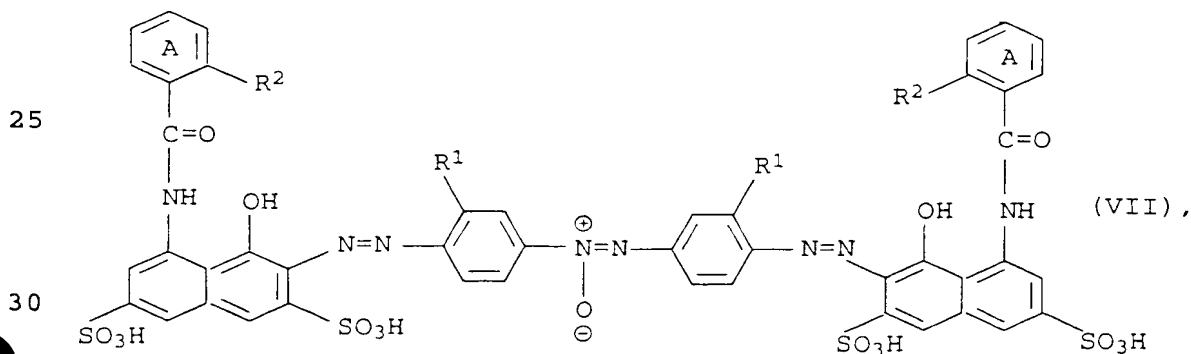
Als kupferabgebendes Mittel kann man Salze verwenden, welche das
Kupfer als Kation enthalten, z.B. Kupfersulfat, Kupferchlorid
45 oder Kupferacetat. In manchen Fällen ist die Verwendung komplexer
Kupferverbindungen von Vorteil, z.B. in Form von Kupfer-Ammin-
Komplexen, wie Kupfertetramminsulfate aus Kupfersulfat und Ammo-

niak, Pyridin oder Monoethanolamin, oder in Form von Verbindungen, welche das Kupfer komplex gebunden enthalten, z.B. komplexer Kupferverbindungen der Alkalisalze aliphatischer Aminocarbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren, wie des Glykokolls, der Milchsäure und vor allem der Weinsäure, wie Natriumkupfertartrat.

Die Behandlung mit dem kupferabgebenden Mittel erfolgt in wässrigem oder organisch-wässrigem Medium, z.B. bei Raumtemperatur, falls leicht metallisierbare Ausgangsverbindungen vorliegen oder durch Erwärmen auf Temperaturen zwischen 50 und 120°C im offenen Gefäß, z.B. unter Rückflusskühlung oder gegebenenfalls im geschlossenen Gefäß unter Druck, wobei die pH-Verhältnisse durch die Art des gewählten Metallisierungsverfahrens gegeben sind.

15 Sofern erwünscht können bei der Metallisierung auch Lösungsmittel, wie z.B. Alkohol, Dimethylformamid, usw. zugesetzt werden.

Bevorzugt werden Farbstoffe der allgemeinen Formel VII in Form der freien Säure



in der R¹, R² und A die obengenannte Bedeutung haben und deren Cu-Komplexe.

35 Weiterhin werden Farbstoffe I bevorzugt, in denen die Reste R¹ Methoxy bedeuten und die hieraus erhältlichen Cu-Komplexe.

Ferner werden Farbstoffe I und deren Cu-Komplexe bevorzugt, in denen die Phenylringe A unsubstituiert, also lediglich den Rest R² tragen oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiert sind.

Es werden Farbstoffe I und VII und deren Cu-Komplexe bevorzugt in denen die Reste R² Carboxyl bedeuten.

Vor allem werden Farbstoffe I und VII bevorzugt, in denen R¹ Methoxy, R² Carboxy bedeuten und die Phenylringe A C₁-C₄-Alkyl als weitere Substituenten tragen oder bevorzugt unsubstituiert sind. Insbesondere werde die hieraus erhältlichen Cu-Komplexe bevorzugt.

Insbesondere werden die Cu-Komplexmischung der bevorzugten Farbstoffe bevorzugt, die durch Umsetzung mit 0,1-2, insbesondere 0,5-1,7 Moläquivalente eines Kupfer abgebenden Mittels erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen Metallkomplexfarbstoffe können für sich alleine, in Gemischen untereinander und mit den Azoxyfarbstoffen I und zusammen mit anderen kationischen oder anionischen Verbindungen in Form ihrer Lösungen oder in Form von Pulvern oder Granulaten angewendet werden.

Bei der Herstellung von Farbstoffpräparationen, enthaltend die neuen Farbstoffe der Formel I und/oder VII, ist der Zusatz von Polymeren, wie Polyvinylaminen, Polyvinylamiden, Polyvinylacetaten, Polyvinylalkoholen, Polyvinylpyrrolidonen oder Copolymeren der jeweiligen Monomeren hervorzuheben. Desgleichen können Oligomere des Ethylenimins, Ethylenoxids oder Propylenoxids oder Derivate dieser Oligomeren zur Anwendung kommen. Weitere bevorzugte Zusatzstoffe sind Glykole wie 1,2-Glykol, 1,2-Propandiol, 2,3-Butylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Ethyltetraglycol, Dipropylenglycol, Ethylenglycol-mono-propylether, Methyldiglycol, Triethylenglycol-mono-butylether, Triethylenglycol-mono-propylether, Diethylenglycolmonoethylether, Diethylen-glycoldibutylether und besonders bevorzugt Harnstoff.

Sie eignen sich vorteilhaft zum Färben oder Bedrucken von polymeren Material, insbesondere von Papierstoffen wie Papier und Karton, aber auch von Cellulose, Baumwolle, Leder, Bastfasern, Hanf, Flachs, Sisal, Jute, Kokos, Stroh oder anionisch modifizierten Fasern sowie in Aufzeichnungsflüssigkeiten wie Tinten insbesondere für Ink-Jet oder Druckfarben.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe können vorzugsweise bei der Herstellung von in der Masse gefärbtem, geleimten und ungeleimtem Papier verwendet werden. Sie können ebenfalls zum Färben von Papier nach dem Tauchverfahren angewendet werden.

Das Färben von Papier, Leder oder Cellulose erfolgt nach an sich bekannten Methoden.

Die erfindungsgemäßen Cu-Komplexfarbstoffe färben in unterschiedlichen klaren Blautönen. Sie zeigen auf Papier ein sehr gutes Aufziehverhalten. Die neuen Farbstoffe oder ihre Präparationen färben das Abwasser bei der Papierherstellung praktisch gar nicht
5 oder nur wenig an, was für die Reinhaltung der Gewässer besonders günstig ist. Sie sind hoch substantiv, melieren nicht, wenn sie auf Papier gefärbt sind und sind weitgehend pH-unempfindlich. Die Färbungen auf Papier zeichnen sich durch eine gute Lichtechtheit aus. Nach längerem Belichten ändert sich die Nuance Ton-in-Ton.

10

Die gefärbten Papiere, die eine gute Bleichbarkeit aufweisen, sind naßecht, nicht nur gegen Wasser, sondern ebenfalls gegen Milch, Seifenwasser, Natriumchloridlösungen, Fruchtsäfte oder gesüßtem Mineralwasser und wegen ihrer guten Alkoholechtheit auch
15 gegen alkoholische Getränke beständig.

Mit den neuen Farbstoffen kann man auch Polyacrylnitriltextilien oder durch anionische Gruppen modifizierte Polyamid- oder Polyester-textilien färben, foulardieren oder bedrucken.

20

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Herstellung der Kupplungskomponenten

25 Beispiel 1

In 250 g Wasser wurden 34,1 g des Mononatriumsalzes der 1-Amino-3-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure eingetragen. Durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge wurde ein pH-Wert von 7-8
30 eingestellt. Anschließend erfolgte bei 20-25°C die Zugabe von 19,3 g Phthalsäureanhydrid, wobei mit Hilfe von 10 gew.-%iger Natronlauge der pH-Wert auch während der Nachrührzeit von 3 h zwischen 7 und 8 gehalten wurde. Die vollständige Umsetzung der 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure wurde mit Hilfe der
35 Dünnschichtchromatographie überprüft. Die so hergestellte Lösung der Kupplungskomponente wurde für die Synthese der Farbstoffe ohne Zwischenisolierung eingesetzt.

Beispiel 2

40

In 300 g Wasser wurden 34,1 g des Mononatriumsalzes der 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure eingetragen. Durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natriumcarbonatlösung wurde ein pH-Wert von 6-8 eingestellt. Anschließend erfolgte bei 20-30°C die Zugabe
45 von 18 g Isatosäureanhydrid zugegeben, wobei mit Hilfe von 10 gew.-%iger Natriumcarbonatlösung der pH-Wert auch während der Nachrührzeit über Nacht zwischen 6 und 8 gehalten wurde. Die

vollständige Reaktion der 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure wurde mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie überprüft. Die so hergestellte Lösung der Kupplungskomponente wird für die Synthese der Farbstoffe ohne Zwischenisolierung eingesetzt.

Beispiel 3

In 200 g Wasser wurden 34,1 g des Mononatriumsalzes der 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure eingetragen. Durch Zugabe von 25 gew.-%iger Kalilauge wurde ein pH-Wert von 7-9 eingestellt. Anschließend erfolgte bei 20-25°C die Zugabe von 26,5 g 4-tert.-Butylphthalsäureanhydrid, wobei mit Hilfe von 25 gew.-%iger Kalilauge der pH-Wert auch während der Nachrührzeit von 4 h zwischen 7 und 9 gehalten wurde. Die vollständige Reaktion der 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure wurde mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie überprüft. Die so hergestellte Lösung der Kupplungskomponente wird für die Synthese der Farbstoffe ohne Zwischenisolierung eingesetzt.

20

Beispiel 4

In 250 g Wasser wurden 34,1 g des Mononatriumsalzes der 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure eingetragen. Durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge wurde ein pH-Wert von 7-8 eingestellt. Anschließend erfolgte bei 20-25°C die Zugabe von 30,9 g Isatosäureanhydrid-N-essigsäuremethylester, wobei mit Hilfe von 10 gew.-%iger Natronlauge der pH-Wert auch während der Nachrührzeit von 3 h zwischen 7 und 8 gehalten wurde. Die vollständige Reaktion der 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure wurde mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie überprüft. Die so hergestellte Lösung der Kupplungskomponente wurde für die Synthese der Farbstoffe ohne Zwischenisolierung eingesetzt.

Beispiel 5

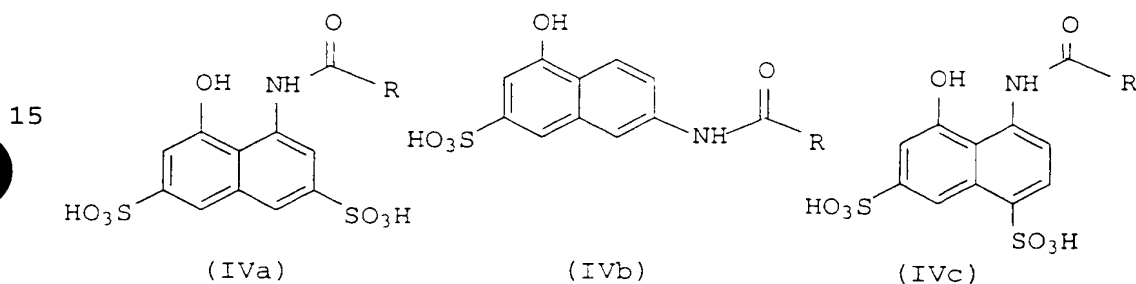
In 300 g Wasser wurden 23,9 g 3-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure eingetragen. Durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge wurde ein pH-Wert von 7-8 eingestellt. Anschließend erfolgte bei 20-25°C die Zugabe von 20,8 g Phthalsäureanhydrid, wobei mit Hilfe von 10 gew.-%iger Natronlauge der pH-Wert auch während der Nachrührzeit über Nacht zwischen 7 und 8 gehalten wurde. Die vollständige Reaktion der 3-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure wurde mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie überprüft. Die so hergestellte Lösung der Kupplungskomponente

10

wurde für die Synthese der Farbstoffe ohne Zwischenisolierung eingesetzt.

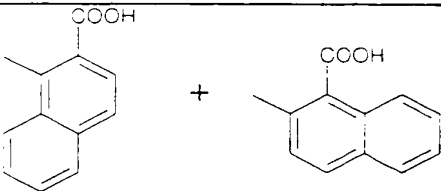
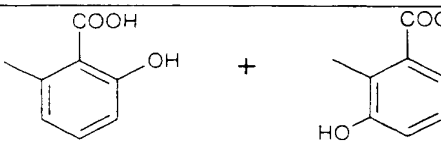
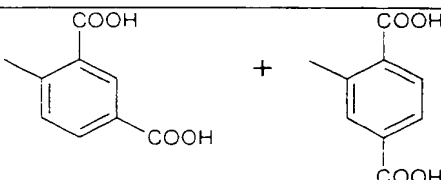
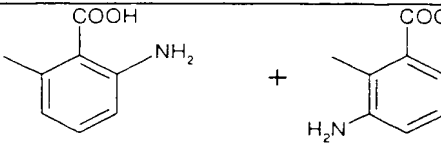
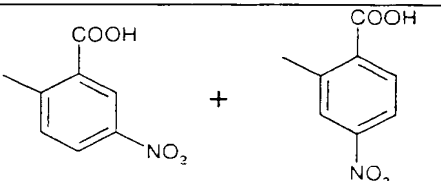
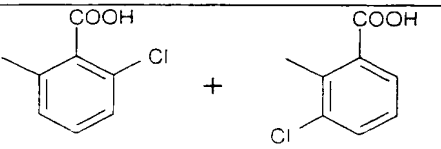
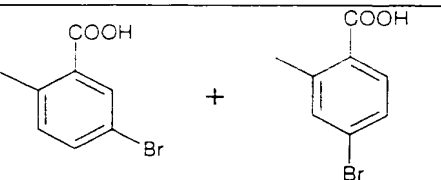
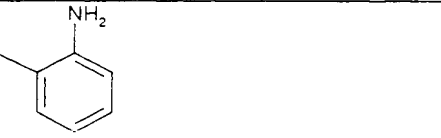
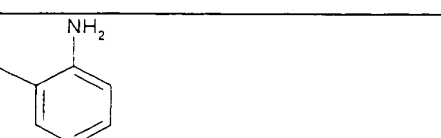
Analog den Beispielen 1-5 lassen sich ausgehend von 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure; 3-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure und 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure die in der Tabelle 1 genannten Kupplungskomponenten der allgemeinen Formel Va, Vb und Vc herstellen.

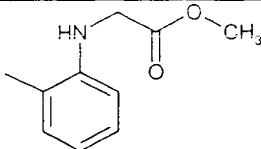
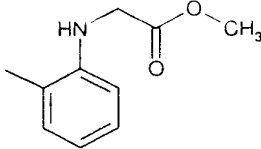
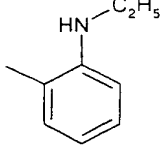
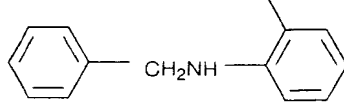
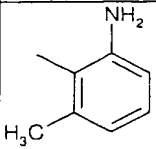
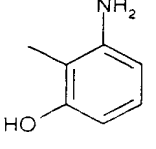
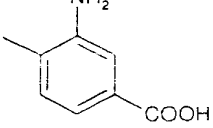
10 Tabelle 1:



Bei- spiel	eingesetzte Naphthalin- säure	eingesetztes Anhydrid	—R
6	1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure	Phthalsäure-anhydrid	
7	3-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure	4-tertiär-Butyl-phthalsäure-anhydrid	+
8	1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure	4-tertiär-Butyl-phthalsäure-anhydrid	+
9	1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	3,6-Dimethyl-phthalsäure-anhydrid	

	Bei- spiel	eingesetzte Naphthalin- säure	eingesetztes Anhydrid	—R	
5	10	3-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-6-sulfon- säure	3,6-Dimethyl- phthalsäure- anhydrid		
10	11	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-4,6-di- sulfonsäure	3,6-Dimethyl- phthalsäure- anhydrid		
15	12	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-3,6-di- sulfonsäure	3-Methyl-phthal- säureanhydrid	 +	
20	13	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-3,6-di- sulfonsäure	4-Methyl-phthal- säureanhydrid	 +	
25	14	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-3,6-di- sulfonsäure	3,4,5,6-Tetra- methyl-phthal- säureanhydrid		
30	15	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-3,6-di- sulfonsäure	Naphthalin-2,3- di-carbonsäure- anhydrid		
35	16	3-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-6-sulfon- säure	Naphthalin-2,3- di-carbonsäure- anhydrid		
40	17	1-Amino-8-hy- droxynaphtha- lin-4,6-di- sulfonsäure	Naphthalin-2,3- di-carbonsäure- anhydrid		

	Bei- spiel	eingesetzte Naphthalin- säure	eingesetztes Anhydrid	— R
5	18	1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	Naphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrid	
10	19	1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	3-Hydroxyphthalsäureanhydrid	
15	20	1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	4-Carboxyphthalsäureanhydrid	
20	21	1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	3-Amino-phthalsäureanhydrid	
25	22	1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	4-Nitro-phthalsäureanhydrid	
30	23	1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	3-Chlorphthalsäureanhydrid	
35	24	1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	4-Bromphthalsäureanhydrid	
40	25	3-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure	Isatosäureanhydrid	
45	26	1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure	Isatosäureanhydrid	

Bei- spiel	eingesetzte Naphthalin- säure	eingesetztes Anhydrid	—R
5 27	3-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure	Isatosäure-anhydrid-N-essigsäuremethylester	
10 28	1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure	Isatosäure-anhydrid-N-essigsäuremethylester	
15 29	1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	N-Ethylisatosäureanhydrid	
20 30	1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	N-Benzylisatosäureanhydrid	
25 31	1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	6-Methylisatosäureanhydrid	
30 32	1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	6-Hydroxyisatosäureanhydrid	
35 33	1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	4-Carboxyisatosäureanhydrid	

Herstellung der erfindungsgemäßen Azoxyfarbstoffe

40 Beispiel 34

16,8 g 2-Methoxy-4-nitroanilin wurden in 200 g Wasser vorgelegt und mit 30 g Salzsäure (konz.) versetzt. Anschließend wurden bei 0-10°C 32 ml einer 23 Gew.-%igen Natriumnitritlösung innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Nach 2 h wurde der Nitritüberschuß durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört und die so hergestellte Diazokomponente zu der nach Beispiel 1 hergestellten Kupplungskomponente innerhalb von 20 Minuten bei 15-20°C eingetragen. Durch

14

gleichzeitige Zugabe von 20 ml 25 gew.-%iger Natronlauge wurde der pH bei 8-9 gehalten. Nach beendeter Kupplung wurden 100 g 50 gew.-%ige Natronlauge zudosiert. Bei 40-45 °C wurden unter Rühren langsam 47 g einer 25 gew.-%igen Glucoselösung zugetropft. Nach 5 beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde der Farbstoff durch Zugabe von 130 g Salzsäure (konz.) ausgefällt und durch Filtration isoliert. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\text{max}} = 592 \text{ nm}$).

10 Beispiel 35

16,8 g 2-Methoxy-4-nitroanilin wurden in 200 g Wasser vorgelegt und mit 30 g Salzsäure (konz.) versetzt. Anschließend wurden bei 0-10°C 32 ml einer 23 gew.-%igen Natriumnitritlösung innerhalb von 15 30 Minuten zugegeben. Nach 2 h wurde der Nitritüberschuß durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört und die so hergestellte Diazokomponente zu der nach Beispiel 1 hergestellten Kupplungskomponente innerhalb von 20 Minuten bei 15-20°C eingetragen. Durch gleichzeitige Zugabe von 20 ml 25 gew.-%iger Natronlauge wurde 20 der pH bei 8-9 gehalten. Nach beendeter Kupplung wurden 20 g 50 gew.-%ige Natronlauge zudosiert. Bei 90 °C wurden unter Rühren langsam 135 g einer 10 gew.-%igen Glucoselösung zugetropft. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde der Farbstoff durch Zugabe von 80 g Salzsäure (konz.) ausgefällt und durch Filtration 25 isoliert.

Beispiel 36

16,8 g 2-Methoxy-4-nitroanilin wurden in 200 g Wasser vorgelegt 30 und mit 30 g Salzsäure (konz.) versetzt. Anschließend wurden bei 0-10°C 32 ml einer 23 gew.-%igen Natriumnitritlösung innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Nach 2 h wurde der Nitritüberschuß durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört und die so hergestellte Diazokomponente zu der in Beispiel 1 hergestellten Kupplungskomponente innerhalb von 20 Minuten bei 15-20°C eingetragen. Durch gleichzeitige Zugabe von 20 ml 25 gew.-%iger Natronlauge wurde 35 der pH bei 8-9 gehalten. Nach beendeter Kupplung wurden 100 g 50 gew.-%ige Natronlauge zudosiert. Bei 60 °C wurden unter Rühren langsam 44 g einer 25 gew.-%igen Glucoselösung zugetropft. Nach 40 beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde der Farbstoff durch Zugabe von 130 g Salzsäure (konz.) ausgefällt und durch Filtration isoliert.

15

Beispiel 37

18,2 g 5-Nitro-anthranilsäure wurden in 290 g Wasser vorgelegt und mit 40 g Salzsäure (konz.) versetzt. Anschließend wurden bei 5 0-10°C 32 ml einer 23 Gew.-%igen Natriumnitrit innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Nach 2 h wurde der Nitritüberschuß durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört und die so hergestellte Diazo-komponente zu der in Beispiel 1 hergestellten Kupplungskomponente innerhalb von 20 Minuten bei 15-20°C eingetragen. Durch gleichzei- 10 tige Zugabe von 200 ml 10 Gew.-%iger Natronlauge wurde der pH bei 8-9 gehalten. Nach beendeter Kupplung wurde die Suspension mit 40 g 50 Gew.-%ige Natronlauge versetzt. Bei 50 °C wurden unter Rühren langsam 45 ml einer 10 Gew.-%igen Glucoselösung zuge- tropft. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde der Farb- 15 stoff durch Zugabe von Salzsäure (konz.) ausgefällt und durch Filtration isoliert. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in blauen Nuancen ($\lambda_{\max} = 556 \text{ nm}$).

Beispiel 38

20

16,8 g 2-Methoxy-4-nitroanilin wurden in 200 g Wasser vorgelegt und mit 30 g Salzsäure (konz.) versetzt. Anschließend wurden bei 0-10°C 32 ml einer 23 gew.-%igen Natriumnitritlösung innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Nach 2 h wurde der Nitritüberschuß durch 25 Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört und die Diazokomponente mit Natriumacetat auf pH 3-4 abgestumpft. Anschließend wurde die in Beispiel 2 hergestellte Kupplungskomponente innerhalb von 20 Mi- nuten bei 15-20°C eingetragen und der pH mit 10 gew.-%iger Natron- lauge auf 4-5 gestellt. Der Monoazofarbstoff wurde durch Filtra- 30 tion isoliert. Der feuchte Preßkuchen wurde in 1000 g Wasser ein- getragen und mit 100 g 50 gew.-%ige Natronlauge versetzt. Bei 60 °C wurden unter Rühren langsam 45 ml einer 25 gew.-%igen Glucose- lösung zugetropft. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde der Farbstoff durch Zugabe von 150 g Salzsäure (konz.) ausgefällt 35 und durch Filtration isoliert. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in rotstichig blauen Nuancen ($\lambda_{\max} = 544 \text{ nm}$).

Beispiel 39

40 16,8 g 2-Methoxy-4-nitroanilin wurden in 200 g Wasser vorgelegt und mit 30 g Salzsäure (konz.) versetzt. Anschließend wurden bei 0-10°C 32 ml einer 23 gew.-%igen Natriumnitrit innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Nach 2 h wurde der Nitritüberschuß durch Zu- gabe von Amidosulfonsäure zerstört und die so hergestellte Diazo- 45 komponente zu der in Beispiel 3 hergestellten Kupplungskomponente innerhalb von 20 Minuten bei 15-20°C eingetragen. Durch gleichzei- tige Zugabe 10 Gew.-%iger Natronlauge wurde der pH bei 8-9 gehal-

16

ten. Nach beendeter Kupplung wurden 15 g 50 gew.-%ige Natronlauge zudosiert. Bei 65 °C wurden unter Rühren langsam 115 ml einer 15 gew.-%igen Glucoselösung zugetropft. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde der Farbstoff durch Zugabe von Salzsäure (konz.) 5 ausgefällt und durch Filtration isoliert. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in blauen Nuancen ($\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$).

Beispiel 40

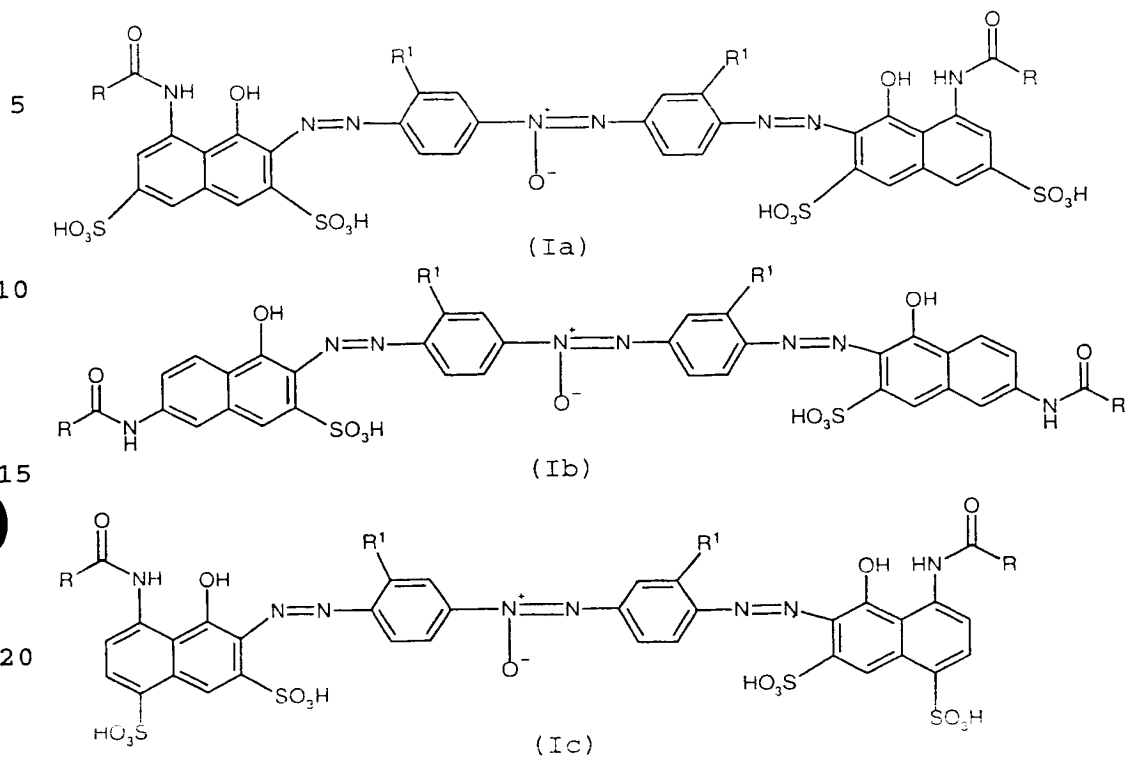
- 10 16,8 g 2-Methoxy-4-nitroanilin wurden in 200 g Wasser vorgelegt und mit 30 g Salzsäure (konz.) versetzt. Anschließend wurden bei 0-10°C 32 ml einer 23 gew.-%igen Natriumnitritlösung innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Nach 2 h wurde der Nitritüberschuß durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört und die so hergestellte
- 15 Diazokomponente zu der in Beispiel 5 hergestellten Kupplungskomponente innerhalb von 20 Minuten bei 15-20°C eingetragen. Durch gleichzeitige Zugabe von 20 ml 25 gew.-%iger Natronlauge wurde der pH bei 8-9 gehalten. Nach beendeter Kupplung wurden 25 g 50 gew.-%ige Natronlauge zudosiert. Bei 60 °C wurden unter Rühren
- 20 langsam 130 g einer 10 gew.-%igen Glucoselösung zugetropft. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde der Farbstoff durch Zugabe von 130 g Salzsäure (konz.) ausgefällt und durch Filtration isoliert. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\text{max}} = 584 \text{ nm}$).
- 25 Analog der Beispiele 34 - 40 lassen sich die in der Tabelle 2 genannten Farbstoffe der allgemeinen Formel Ia, Ib und Ic herstellen. Die Wahl der optimalen Reduktionsbedingungen wird auf die Art der einzusetzenden Nitroazoverbindung abgestellt und ist
- 30 durch Vorversuche leicht zu ermitteln. Die so erhaltenen Farbstoffe können durch Zugabe von Salzsäure isoliert werden oder aus der Reaktionssuspension auf Papier ausgefärbt werden.

35

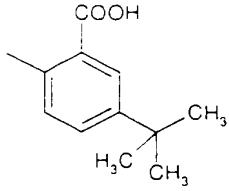
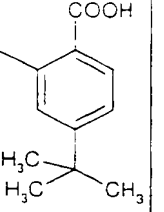
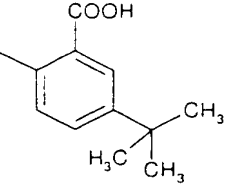
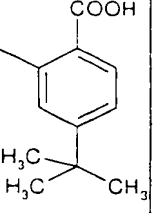
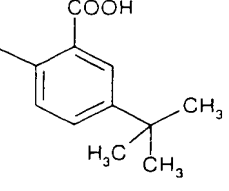
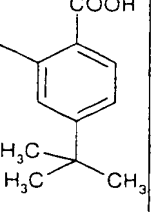
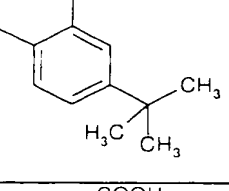
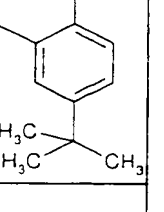
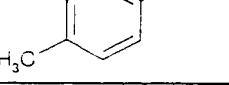
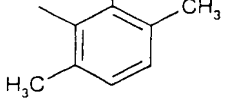
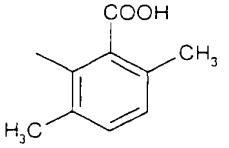
40

45

Tabelle 2:



Bsp.	Diazo-komponente	Kupplungs-komponente aus	Formel	R ¹	-R
41	5-Nitro-anthranil-säure	Bsp. 5	Ib	COOH	
42	2-Methoxy-4-nitro-anilin	Bsp. 6	Ic	OCH ₃	
43	5-Nitro-anthranil-säure	Bsp. 6	Ic	COOH	
44	5-Nitro-anthranil-säure	Bsp. 3	Ia	COOH	
45					

Bsp.	Diazo-komponente	Kupplungs-komponente aus	Formel	R ¹	-R
5 45	2-Methoxy-4-nitro-anilin	Bsp. 7	Ib	OCH ₃	 + 
10 46	5-Nitro-anthranil-säure	Bsp. 7	Ib	COOH	 + 
15 47	2-Methoxy-4-nitro-anilin	Bsp. 8	Ic	OCH ₃	 + 
20 48	5-Nitro-anthranil-säure	Bsp. 8	Ic	COOH	 + 
25 49	2-Methoxy-4-nitro-anilin	Bsp. 9	Ia	OCH ₃	
30 50	5-Nitro-anthranil-säure	Bsp. 9	Ia	COOH	
35 51	2-Methoxy-4-nitro-anilin	Bsp. 10	Ib	OCH ₃	
40 45					

	Bsp.	Diazo- komponente	Kup- plungs- kompo- nente aus	Formel	R ¹	-R
5	52	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 11	Ic	OCH ₃	
10	53	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 12	Ia	OCH ₃	
15	54	5-Nitro- anthranil- säure	Bsp. 12	Ia	COOH	
20	55	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 13	Ia	OCH ₃	
25	56	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 14	Ia	OCH ₃	
30	57	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 15	Ia	OCH ₃	
35	58	5-Nitro- anthranil- säure	Bsp. 15	Ia	COOH	
40	59	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 16	Ib	OCH ₃	
45						

5

10

15

20

25

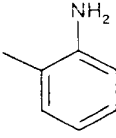
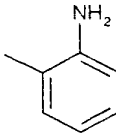
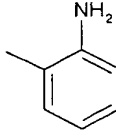
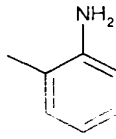
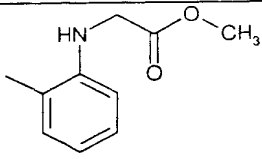
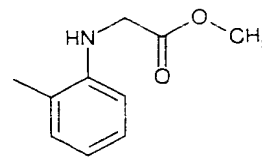
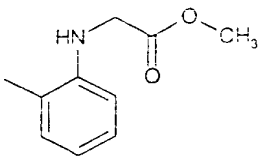
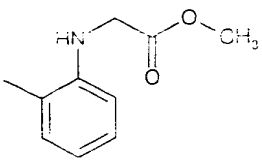
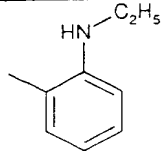
30

35

40

45

Bsp.	Diazo-komponente	Kupplungs-komponente aus	Formel	R:	-R
60	2-Methoxy-4-nitro-anilin	Bsp. 17	Ic	OCH ₃	
61	2-Methoxy-4-nitro-anilin	Bsp. 18	Ia	OCH ₃	
62	2-Methoxy-4-nitro-anilin	Bsp. 19	Ia	OCH ₃	
63	2-Methoxy-4-nitro-anilin	Bsp. 20	Ia	OCH ₃	
64	2-Methoxy-4-nitro-anilin	Bsp. 21	Ia	OCH ₃	
65	2-Methoxy-4-nitro-anilin	Bsp. 22	Ia	OCH ₃	
66	2-Methoxy-4-nitro-anilin	Bsp. 23	Ia	OCH ₃	
67	2-Methoxy-4-nitro-anilin	Bsp. 24	Ia	OCH ₃	
68	5-Nitro-anthranil-säure	Bsp. 2	Ia	COOH	

	Bsp.	Diazo- komponente	Kup- plungs- kompo- nente aus	Formel	R ¹	-R
5	69	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 25	Ib	OCH ₃	
10	70	5-Nitro- anthranil- säure	Bsp. 25	Ib	COOH	
15	71	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 26	Ic	OCH ₃	
20	72	5-Nitro- anthranil- säure	Bsp. 26	Ic	COOH	
25	73	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 4	Ia	OCH ₃	
30	74	5-Nitro- anthranil- säure	Bsp. 4	Ia	COOH	
35	75	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 27	Ib	OCH ₃	
40	76	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 28	Ic	OCH ₃	
45	77	2-Methoxy- 4-nitro- anilin	Bsp. 29	Ia	OCH ₃	

Bsp.	Diazo-komponente	Kup-plungs-kompo-nente aus	Formel	R ¹	-R
78	5-Nitro-anthranil-säure	Bsp. 29	Ia	COOH	
79	2-Methoxy-4-nitro-anilin	Bsp. 30	Ia	OCH ₃	
80	2-Methoxy-4-nitro-anilin	Bsp. 31	Ia	OCH ₃	
81	2-Methoxy-4-nitro-anilin	Bsp. 32	Ia	OCH ₃	
82	2-Methoxy-4-nitro-anilin	Bsp. 33	Ia	OCH ₃	

Synthese der erfindungsgemäßen Kupferkomplexe

Die Darstellung der Kupferkomplexe erfolgt nach im Prinzip bekannten Verfahren:

35

Die entalkylierende Kupferung von o-Hydroxy-o'-methoxy-Azofarbstoffen erfordert im ammoniakalischen Medium im allgemeinen 6-12 stündiges Erhitzen auf 80-90°C. Ammoniak kann dabei ganz oder teilweise durch organische stickstoffhaltige Basen ersetzt werden. Die Kupferung kann ausgehend von den isolierten Farbstoffen durchgeführt werden oder sich direkt an die Reduktion anschließen, wobei die kupferfreien Farbstoffe nicht zwischenisoliert werden. Wurde der kupferfreie Farbstoff isoliert ist sowohl der Einsatz des feuchten Preßkuchens als auch die Umsetzung des getrockneten Farbstoffs möglich. Das Verhältnis von kupferfreiem Farbstoff zu einfach gekupfertem Farbstoff zu zweifach gekupfer-

45

tem Farbstoff hängt von der angebotenen Kupfersalzmenge ab. Die

23

so hergestellten Farbstoffe wurden zum Teil durch Zugabe von Salzsäure gefällt und zum Teil direkt aus der Reaktionslösung auf Papier ausgefärbt. Die Farbstoffe können mit Hilfe üblicher Methoden in Form ihrer Salze (z.B. Li, Na, K; (gegebenenfalls substituiertes) Ammonium) als stabile Flüssigeinstellungen gewonnen werden.

Beispiel 83

- 10 1/5 des isolierten nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wurde in 250 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 0,75 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH ge-
- 15 rührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\max} = 598 \text{ nm}$).

Beispiel 84

- 20 1/5 des isolierten nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wurde in 250 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 1,25 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH ge-
- 25 rührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\max} = 600 \text{ nm}$).

Beispiel 85

- 30 1/5 des isolierten nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wurde in 250 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 1,75 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH ge-
- 35 rührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\max} = 602 \text{ nm}$).

Beispiel 86

- 40 1/5 des isolierten nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wurde in 250 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 2,25 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 Gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH ge-
- 45 rührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\max} = 606 \text{ nm}$).

Beispiel 87

1/5 des isolierten nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wurde in 250 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 5 2,75 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\max} = 610 \text{ nm}$).

10

Beispiel 88

1/5 des isolierten nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wurde in 250 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 15 3,25 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\max} = 614 \text{ nm}$).

20

Beispiel 89

1/5 des isolierten nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wurde in 250 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 25 3,75 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\max} = 618 \text{ nm}$).

30

Beispiel 90

1/5 des isolierten nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wurde in 250 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 35 4,25 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\max} = 618 \text{ nm}$).

40

Beispiel 91

1/5 des isolierten nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wurde in 250 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 45 4,5 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH ge-

25

rührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\max} = 624 \text{ nm}$).

Beispiel 92

5

1/5 des isolierten nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wurde in 250 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 5 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 Gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\max} = 626 \text{ nm}$).

Beispiel 93

15

In üblicher Weise werden die in Beispiel 34, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91 und 92 hergestellten Farbstoffe auf verschiedenen Papierstoffmodellen in einer Massefärbung auf 1/6 Richttyptiefe ausgefärbt. Dabei zeigt sich, daß der Farbton der Farbstoffe in dieser Reihenfolge grüner wird und die Lichtechtheit zunimmt.

Beispiel 94

1/5 der Reaktionssuspension des nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wurde mit 170 g Wasser verdünnt, mit 5,5 g Diethanolamin und 2,75 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\max} = 602 \text{ nm}$).

Beispiel 95

1/5 der Reaktionssuspension des nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wurde mit 170 g Wasser verdünnt, mit 5,5 g Diethanolamin und 5,2 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\max} = 608 \text{ nm}$).

Beispiel 96

3/5 des isolierten nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wurden in 750 g Wasser aufgeschlämmt, mit 16,5 g Diethanolamin und 7,8 g Kupferacetat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das

26

Reaktionsgemisch 8 h bei 80°C bei diesem pH gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\max} = 614 \text{ nm}$).

5 Beispiel 97

1/5 des isolierten nach Beispiel 34 hergestellten Farbstoffs wurde in 155 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 2,6 g Kupferacetat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5-9 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 8 h bei 80°C bei diesem pH gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\max} = 612 \text{ nm}$).

15 Beispiel 98

1/5 der Reaktionssuspension des nach Beispiel 39 hergestellten Farbstoffs wurde mit 140 g Wasser verdünnt, mit 5,5 g Diethanolamin und 6 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Danach wurde 20 das Reaktionsgemisch 6 h bei 85°C gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\max} = 620 \text{ nm}$).

Beispiel 99

25 1/5 der Reaktionssuspension des nach Beispiel 39 hergestellten Farbstoffs wurde mit 140 g Wasser verdünnt, mit 18 g 25 %igem Ammoniak und 6 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 6 h bei 85°C gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\max} = 604 \text{ nm}$).

30

Beispiel 100

1/5 der Reaktionssuspension des nach Beispiel 40 hergestellten Farbstoffs wurde mit 140 g Wasser verdünnt, mit 5,5 g Diethanolamin und 6 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Danach wurde 35 das Reaktionsgemisch 6 h bei 85°C gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\max} = 588 \text{ nm}$).

Beispiel 101

40

1/5 der Reaktionssuspension des nach Beispiel 40 hergestellten Farbstoffs wurde mit 140 g Wasser verdünnt, mit 18 g 25 %igem Ammoniak und 6 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 6 h bei 85°C gerührt. Der so erhaltene 45 Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\max} = 586 \text{ nm}$).

Beispiel 102

2/5 des isolierten nach Beispiel 38 hergestellten Farbstoffs wurden in 365 g Wasser aufgeschlämmt, mit 11 g Diethanolamin und 10 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 6 h bei 85°C gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance.

Die Hälfte des Ansatzes wurde als Reaktionssuspension abgefüllt. (λ_{\max} = 564 nm).

- 10 Die andere Hälfte des Ansatzes wurde mit 25 g Salzsäure (konz.) versetzt und der ausgefallene Farbstoff wurde abfiltriert, mit Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend bei 50-60°C im Vakuum getrocknet. (λ_{\max} = 546 nm).

15 Beispiel 103

2/5 des isolierten nach Beispiel 38 hergestellten Farbstoffs wurden in 365 g Wasser aufgeschlämmt, mit 36 g 25 %igem Ammoniak und 10 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 6 h bei 85°C gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance.

Die Hälfte des Ansatzes wurde als Reaktionssuspension abgefüllt. (λ_{\max} = 564 nm).

- 25 Die andere Hälfte des Ansatzes wurde mit 25 g Salzsäure (konz.) versetzt und der ausgefallene Farbstoff wurde abfiltriert, mit Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend bei 50-60°C im Vakuum getrocknet. (λ_{\max} = 546 nm).

Analog den Beispielen 83 - 103 lassen sich ausgehend von den Azoxyfarbstoffen der Beispiele 41-82 je nach den in Tabelle 3 aufgeführten Bedingungen Farbstoffmischungen aus dem unkomplexierten, 1fach kupferkomplexierten und 2fach kupferkomplexierten Azoxyfarbstoff erhalten, die Papier gleichmäßig anfärben und gute Echtheiten aufweisen. Die Wahl der optimalen Reaktionsbedingungen (pH, Temperatur, Reaktionszeit) wird auf die Art des einzusetzenden Farbstoffs abgestellt und ist durch Vorversuche leicht zu ermitteln. Die so erhaltenen Farbstoffe können durch Zugabe von Säure isoliert werden oder aus der Reaktionssuspension auf Papier ausgefärbt werden.

40

Tabelle 3:

Beispiel	Azoxycfarbstoff	mol Cu-Salz pro mol Farbstoff
104	Beispiel 42	1
105	Beispiel 42	2
106	Beispiel 45	1
107	Beispiel 45	1,5
108	Beispiel 45	2

45

109	Beispiel 47	2
110	Beispiel 49	2
111	Beispiel 51	2
112	Beispiel 52	2
5 113	Beispiel 53	2
114	Beispiel 55	2
115	Beispiel 56	2
116	Beispiel 57	2
117	Beispiel 59	2
118	Beispiel 61	2
10 119	Beispiel 62	2
120	Beispiel 66	2
121	Beispiel 69	1
122	Beispiel 69	2
123	Beispiel 71	2
15 124	Beispiel 73	1
125	Beispiel 73	2
126	Beispiel 75	2
127	Beispiel 77	2
128	Beispiel 80	2

- 20 Die Kupferkomplexe von wasserlöslichen o-Hydroxy-o'-carboxy-Azo-farbstoffen bilden sich unter milden Bedingungen bei Raumtemperatur im schwach sauren oder ammoniakalischen pH-Bereich. Aus Löslichkeitsgründen wendet man bei der technischen Herstellung erhöhte Temperaturen an. Metallisiert man im sauren Bereich, so
- 25 puffert man die freiwerdende Mineralsäure mit Natriumacetat ab. Auch bei diese Substanzklasse kann die Kupferung ausgehend von den isolierten Farbstoffen durchgeführt werden oder sich direkt an die Reduktion anschließen, wobei die kupferfreien Farbstoffe nicht zwischenisoliert werden. Wurde der kupferfreie Farbstoff
- 30 isoliert ist sowohl der Einsatz des feuchten Preßkuchens als auch die Umsetzung des getrockneten Farbstoffs möglich. Das Verhältnis von kupferfreiem Farbstoff zu einfach gekupferten Farbstoff zu zweifach gekupferten Farbstoff hängt von der angebotenen Kupfer-salzmenge ab. Die so hergestellten Farbstoffe wurden zum Teil
- 35 durch Zugabe von Salzsäure gefällt und zum Teil direkt aus der Reaktionslösung auf Papier ausgefärbt. Die Farbstoffe können mit Hilfe üblicher Methoden in Form ihrer Salze (z.B. Li, Na, K; (gegebenenfalls substituiertes) Ammonium) als stabile Flüssigeinstellungen gewonnen werden.

40

Beispiel 129

- 1/5 des isolierten nach Beispiel 37 hergestellten Farbstoffs wurde in 150 g Wasser aufgeschlämmt mit 10 g Diethanolamin und
- 45 mit 5 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 10 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 8 h bei 90°C gerührt. Der so

29

erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\max} = 574 \text{ nm}$).

Beispiel 130

5

1/5 des isolierten nach Beispiel 37 hergestellten Farbstoffs wurde in 150 g Wasser aufgeschlämmt, mit 4,5 g 25 % igem Ammoniak und mit 5 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 9,5 gestellt.

- 10 Danach wurde das Reaktionsgemisch 8 h bei 90°C gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\max} = 576 \text{ nm}$).

Beispiel 131

15

1/5 des isolierten nach Beispiel 37 hergestellten Farbstoffs wurde in 150 g Wasser aufgeschlämmt und mit 5 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 4 gestellt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 8 h bei 90°C gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\max} = 602 \text{ nm}$).

- 25 Analog den Beispielen 129 - 131 lassen sich ausgehend von den Azoxyfarbstoffen der Beispiele 41-82 je nach den in Tabelle 4 aufgeführten Bedingungen Farbstoffmischungen aus dem unkomplexierten, 1fach kupferkomplexierten und 2fach kupferkomplexierten Azoxyfarbstoff erhalten, die Papier gleichmäßig anfärben und gute Echtheiten aufweisen. Die Wahl der optimalen Reaktionsbedingungen (pH, Temperatur, Reaktionszeit) wird auf die Art des einzusetzenden Farbstoffs abgestellt und ist durch Vorversuche leicht zu ermitteln. Die so erhaltenen Farbstoffe können durch Zugabe von Säure isoliert werden oder aus der Reaktionssuspension auf Papier ausgefärbt werden.

35 Tabelle 4:

Beispiel	Azoxyfarbstoff	mol Cu-Salz pro mol Farbstoff
132	Beispiel 37	1
133	Beispiel 41	1
134	Beispiel 41	2
40 135	Beispiel 43	1
136	Beispiel 43	2
137	Beispiel 44	2
138	Beispiel 46	2
139	Beispiel 48	2
140	Beispiel 50	2
45 141	Beispiel 54	2
142	Beispiel 58	2
143	Beispiel 68	1

30

144	Beispiel 68	1,5
145	Beispiel 68	2
146	Beispiel 70	2
147	Beispiel 72	2
5 148	Beispiel 74	2
149	Beispiel 78	2

Beispiel 150

- 10 16,8 g 2-Methoxy-4-nitroanilin wurden in 200 g Wasser vorgelegt und mit 30 g Salzsäure (konz.) versetzt. Anschließend wurden bei 0 - 10°C 32 ml einer 23 gew.-%igen Natriumnitritlösung innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Nach 2 h wurde der Nitritüberschuß durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört und die so hergestellte Diazokomponente zu der in Beispiel 1 hergestellten Kupplungskomponente innerhalb von 20 Minuten bei 15 - 20°C eingetragen. Durch gleichzeitige Zugabe von 20 ml 25 gew.-%iger Natronlauge wurde der pH bei 3 - 9 gehalten. Nach beendeter Kupplung wurden 75 g 50 gew.-%ige Natronlauge zudosiert. Bei 40 - 45°C wurden unter Rühren langsam 47,5 g einer 25 gew.-%igen Glucoselösung zugetropft. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde der Farbstoff durch Zugabe von 79 g Salzsäure (konz.) auf pH 5 gestellt und 6 h bei 60°C gerührt. Anschließend wurde durch Zugabe von 19 g Salzsäure (konz.) ein pH von 2,2 eingestellt und der Farbstoff nach Abkühlen der Suspension durch Filtration isoliert. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\max.} = 596 \text{ nm}$).

Beispiel 151

- 30 1/5 des isolierten nach Beispiel 150 hergestellten Farbstoffs wurde in 155 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 2,25 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5 - 9 gestellt. 35 Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\max.} = 606 \text{ nm}$).

Beispiel 152

- 40 1/5 des isolierten nach Beispiel 150 hergestellten Farbstoffs wurde in 155 g Wasser aufgeschlämmt, mit 5,5 g Diethanolamin und 3,25 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5 - 9 gestellt. 45 Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH

31

gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\max.} = 618 \text{ nm}$).

Beispiel 153

5

2/5 des isolierten nach Beispiel 150 hergestellten Farbstoffs wurde in 310 g Wasser aufgeschlämmt, mit 11 g Diethanolamin und 8,5 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5 - 9 gestellt.

10 Danach wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 90°C bei diesem pH gerührt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Papier in einer blauen Nuance ($\lambda_{\max.} = 626 \text{ nm}$).

15

20

25

30

35

40

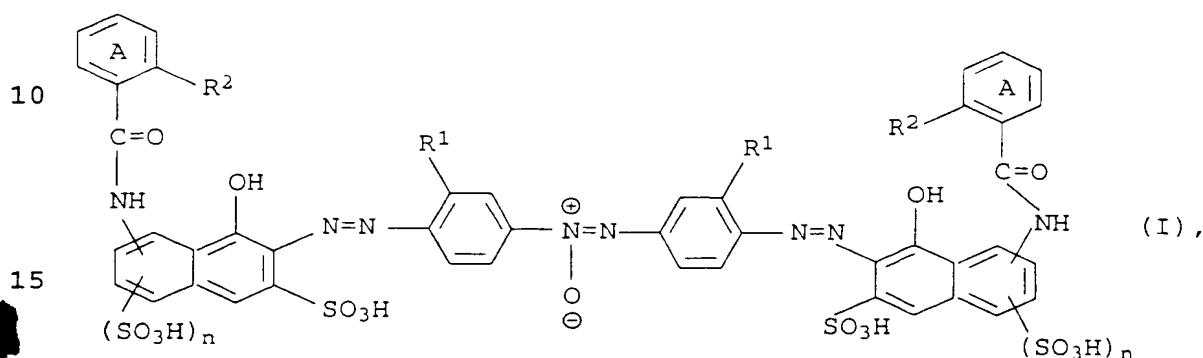
45

Aroxyfarbstoffe und deren Cu-Komplexe

Zusammenfassung

5

Azoxyfarbstoffe der allgemeinen Formel I in Form der freien Säure



in der

20

n 0 oder 1

R¹ Methoxy, Hydroxyl und Carboxyl

25 R² Carboxyl, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Allylamino, Benzylamino und Methoxycarbonylmethylamino bedeuten und die Phenylringe A außerdem mit C₁-C₈-Alkyl, Phenyl, das mit Methyl oder Halogen substituiert sein kann, Hydroxyl, Amino, Nitro, Halogen, Carboxyl, N-Benzylcarbamoyl, unsubstituiertes oder mit Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, Acetoxy substituiertes Phenylcarbamoyl und Naphthylcarbamoyl substituiert sein können oder benzo-

30 anelliert sein können,

ihre Cu-Komplexe, ein Verfahren zur Herstellung der Cu-Komplex-

35 farbstoffe, Färbemittel enthaltend diese Azoxyfarbstoffe und/oder ihre Cu-Komplexe sowie ihre Verwendung zum Färben und Bedrucken von natürlichen oder synthetischen Substraten.

40

45